

MANUFACTURE OF FERRITE FILM

Patent Number: JP60140713
Publication date: 1985-07-25
Inventor(s): ABE MASANORI; others: 01
Applicant(s): MASANORI ABE; others: 03
Requested Patent: ☐ JP60140713
Application Number: JP19830252016 19831227
Priority Number(s):
IPC Classification: H01F41/24; G11B5/84; H01L41/20
EC Classification:
Equivalents: JP1868730C, JP5058252B

Abstract

PURPOSE:To provide a ferrite film by bonding thin liquid film on the solid surfactant surface with stock aqueous solution to which condition for oxidizing FeOH^{+2} and coexistent hydroxide metal ions is not imparted and then oxidizing it.

CONSTITUTION:300Angstrom of iron is deposited on polyethylene terephthalate film, oxidized to form an iron oxide layer, and the surface is surface-activated for FeOH^{+2} adsorption. 1g of $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in 300ml of water, dipped in solution having pH 7 at 70 deg.C, removed, and a thin liquid film is adhered. Then, mixture gas of N_2 :air=2:1 is sprayed for approx. 1min in a reaction vessel in which steam of 100 deg.C is passed. Thus, the stock thin liquid film is treated at ambient temperature to the temperature lower than the boiling point, and all FeOH^{+2} is sufficiently oxidized in the liquid film. Subsequently, it is cleaned with degassing water, the thin liquid film is again formed, and mixture gas is sprayed. This is repeated to obtain a ferrite film rigidly bonded. According to this method, the utility of Fe in the stock solution is improved, the production of ultrafine ferrite does not occur in the stock solution, and the lifetime of the liquid increases.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-140713

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)7月25日

H 01 F 41/24

7354-5E

G 11 B 5/84

7314-5D

H 01 L 41/20

7131-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑥ 発明の名称 フェライト膜作製方法

⑦ 特 願 昭58-252016

⑧ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑨ 発 明 者 阿 部 正 紀 東京都大田区西嶺町9-6-705

⑩ 発 明 者 玉 浦 裕 横浜市港南区日野町856-3 港南台住宅13-105

⑪ 出 願 人 阿 部 正 紀 東京都大田区西嶺町9-6-705

⑫ 出 願 人 玉 浦 裕 横浜市港南区日野町856-3 港南住宅13-105

⑬ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

⑭ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑮ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

フェライト膜作製方法

2. 特許請求の範囲

- 1 FeOH^+ の吸着に対して界面活性を本来的に有するか、あるいは該界面活性の付与された表面を持つ支持固体の該表面に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液の薄い液膜を形成させた後、該薄液膜中に存在する FeOH^+ 又はこれと共存する水酸化金属イオンを常温ないし前記水溶液の沸点温度以下の範囲で酸化処理し、以上の操作を一回ないし複数回行なうことを特徴とするフェライト膜作製方法。

- 2 酸化処理が、薄液膜中の全 FeOH^+ が酸化される条件を越えて行なわれることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載したフェライト膜作製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用される Fe^{3+} を含むスピネル型フェライト膜の作製法に係り、殊に高温(300℃以上)での熱処理を必要とせず、支持固体の表面上に結晶フェライト膜を成長、堆積させる方法に関する。

従来、フェライト膜作製に係る方法として知られるものには、バインダーを用いる塗布法、シート法、あるいはバインダーを用いない方法がある。このうち前者バインダーによるものは、例えば塗布法により作製されたフェライト膜は磁気テープ、磁気ディスク等として広く用いられているが、フェライト粒子の間に非磁性のバインダーが存在するため磁気記録密度が低く、また磁気光学素子、磁歪素子、磁気音響素子などの多結晶であることを必要とする用途には使用できないし、更に膜の磁気異方性を得るにはフェライト粒子の形状異方性を利用するために、針状の微粒子が得られる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 に限

られるという制約がある。またシート法により作製されたフェライト膜は、フェライト粒子の充填率が低いために、1mm以上の厚い膜として電波吸収体という特殊な用途に利用される程度のものであり、高充填率を必要とする前記各種素子の用途には利用できない制約がある。

一方、前記後者のバインダーを用いないフェライト膜作製法としては、(1)、溶液コート法、(2)、電気泳動電着法、(3)、スパッタ、真空蒸着、アーク放電などの乾式メッキ法、(4)、熔融スプレー法、(5)、気相成長法などが従来知られているが、前記(1)～(3)の方法では膜を非晶質状態で堆積させた後所望するフェライト結晶構造をもつた膜に変成する手法であるため、(1)、(2)では700℃の高温の熱処理、(3)ではフェライトが金属元素として鉄のみを含む場合でも300℃以上、鉄以外の金属元素をも含む場合には700℃以上の高温で熱処理を施さねばならない。また(4)の方法では膜堆積中において支持固体を1000℃以上に保たねばならず、更に(5)の方

法でも支持固体が高融点の酸化物単結晶のものでなければならないので、結局これらのいずれの方法によっても、支持固体には融点、分解温度の低い物質を用いることができないという制約があつた。

これらのフェライト膜作製手法の面から制約される問題に対し、用途面からは様々な支持固体の表面に、均一、均質でかつ非磁性体の混在しない高品質のフェライト膜を積層、堆積させたものが求められている。例えば、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体について、バインダー法によらず合成樹脂製の支持固体表面に高密度のフェライト膜作製を可能とすることは、記録容量の飛躍的な増大をもたらすことにつながるからである。

このような点に立脚して、本発明者等は、既存のフェライト膜作製法とは異つて高温での熱処理を必要とせず、しかもフェライト膜の組成、あるいは支持固体の種類等について大きな制約を受けることのないフェライト膜作製法を開発

して、既に特許出願（特願昭57-219741号）し、また刊行物に発表している（Japanese Journal of Applied Physics 22（1983）L511）。

かかる提案に係るフェライト膜の作製法は、従来一般には金属又は合金以外は皮膜形成できないとされている所謂湿式メッキ法の範疇に属する方法によつて、金属酸化物であるフェライト結晶の膜を、様々な支持固体表面に成長、堆積させることを可能とした点を内容としたものである。具体的には、フェライトを構成する鉄原子(Fe)と酸素原子(O)、更に必要に応じてその他の金属原子(M)とを、水溶液中で支持固体表面上に結晶化して析出させる目的に従い、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンが存在し、更に必要に応じて他の金属イオンが存在する水溶液を用い、本来的に水酸化第1鉄イオン FeOH^+ の吸着に対する界面活性を有するか、あるいは該界面活性の付与された表面を持つ支持固体を前記水溶液を充填した槽中に浸漬して、

水溶液中の FeOH^+ 、又は FeOH^+ と他の水酸化金属イオン $\text{MOH}^{(n-1)+}$ とを、前記支持固体の界面活性表面に吸着させ、次いで、支持固体表面の具有する酸化触媒作用、酸化剤の添加、 γ 線照射等の化学的酸化、陽極酸化等々の適宜の酸化方法を利用して前記 FeOH^+ を水酸化第2鉄イオン FeOH^{2+} に酸化させると、この FeOH^{2+} が槽内水溶液中の水酸化金属イオン(FeOH^+ 、 $\text{MOH}^{(n-1)+}$)との間でフェライト結晶化反応を起こし、その結果として支持固体表面に吸着した水酸化金属イオンから成長した均一、均質な結晶性フェライトの膜が得られる点を内容としている。

以上の一連の結晶性フェライト生成の反応（以下これをフェライト膜生成反応という）は、槽内の水溶液中において常温で、又は加熱下で、逐次の反応の繰り返しとして起こるものであり、しかも反応に参与してフェライト結晶を形成するのは、水溶液中に存在する鉄原子(Fe)と酸素原子(O)、および必要に応じて存在させられる

その他の金属原子(M), のみとすることができ
るため、これらの結晶化によつて得られるフェ
ライト膜は、前記各原子の構成からなる均一、
均質かつ強固な結合体として得られ、磁氣的、
光学的、機械的等の特性の優れたものとなる。

また支持固体に使用できる物質としては、前
記水溶液に対して安定であるという耐性を有す
るものでさえあれば、基本的には金属、非金属
の別なく用いることが可能であり、また前記フ
ェライト膜と支持固体の関係において、フェラ
イト結晶は、支持固体の表面に吸着した水酸化
金属イオンを端緒として結晶成長するものであ
ることから、支持固体と強固な付着力をもつて
結合し、可撓性ある支持固体上に薄膜状に形成
された場合にも、容易に剝離することなく充分
実用に耐える機械的性質を發揮する。

ところで、以上のような湿式メッキ法により、
支持固体表面のフェライト膜を作製する場合に
おいては、膜全体の均一、均質化を図り、製造
に用いる水溶液中に存在している金属原子の出

来るだけ多くを、フェライト膜の形成に利用し、
あるいは前記フェライト膜生成反応の速度を高
めて、工業的規模での生産に好適に適用させる
必要があるという点で、更に改良すべき問題を
含むことが指摘される。

例えば、前記の水溶液中に支持固体を浸漬し
てその表面でのフェライト結晶の成長、堆積を
行なわせる場合には、水溶液中の支持固体表面
から離れた液中においても、 FeOH^+ が酸化し
て他の水酸化金属イオンと共にフェライト結晶
を生ずる反応が進行し、このために極めて多数
のフェライト微粒子が液中に生ずる。そしてこ
の生成されたフェライト粒子が、フェライト膜
生成反応を逐次的に進行させている支持固体に
付着することがあると、支持固体表面上におい
て成長、堆積するフェライト膜の結晶中に不均
質な部分を生じさせる不都合を招く結果になる
嫌点がある。

また、前記のように、支持固体表面上でフェ
ライト膜を生長、堆積させるフェライト膜生成

反応と並行して、水溶液中ではフェライト微粒
子が多数生成されるが、これは膜形成には貢献
せず、また貢献することができない形で、前記
水溶液中の鉄原子(および他の金属原子)がフ
ェライト膜生成反応の系外に失なわれることを
意味し、工業的規模でフェライト膜を作製する
場合に、水溶液の効率の良い利用ができないこ
と、あるいは水溶液の交換が頻繁に必要となる
こと、などの点で大きな問題となる。

更に、前記したような逐次反応の繰り返しの
よつて行なわれるフェライト膜生成反応は、水溶
液中の例えば Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の陰イオン濃度が
極めて低い場合には常温でも緩やかに進行する
が、この場合には反応が遅くまた一層当りの厚
みが薄くなるため、長時間の処理が必要となり、
フェライトの厚膜を得るには水溶液の交換等が
不可欠となる問題があるし、他方濃度を高くし
て処理時間の短縮を図ると、フェライト膜生成
反応の常温での進行は雄かしくなつて水溶液全
体の加熱を必要とするようになり、しかも前記

した膜生成の反応系外に鉄原子等が失なわれる
量も多くなる問題を招く。

また更に、フェライト膜中にマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相を含ませて一層有用性の高い膜を得る
のは、前記した水溶液中でフェライト膜を生成
させるだけでは困難であり、得られた Fe_2O_3 を
 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とするために一般に少なくとも180℃
程度で80時間程度の熱処理を施す後処理が必要
となる問題があるし、またこの場合には、支
持体として用いられる材料の性質も、前記後処
理に充分耐えるものに限られるという制約を受
けることになつてしまう。

本発明は前記の様々な点に鑑みてなされたも
のであり、前記した提案に係る湿式メッキ法を
基本としたフェライト膜の作製法につき、フェ
ライト膜自体の一層の高品質化、生産性向上、
原料物質の効率的利用等の種々の目的に就つて
鋭意研究、開発を重ねたところ、前記フェライ
ト膜生成反応は逐次的反応の繰り返しのよつて
フェライト結晶を成長させるものであつて、しか

も途中反応が停止した後においても、再び反応条件を満足させるようにすれば、前段階で成長、堆積したフェライト結晶層の上に更に新たなフェライト結晶の成長を得ることができること、したがって、フェライト膜を形成させるべき支持固体の表面上に、例えば気体中で、薄い液膜のように厚み方向に局限した状態で支持固体表面に水溶液を存在させ、次いでこの局限化された薄液膜にのみ前記フェライト膜生成反応の進行のための反応条件を満足させるものとすれば、これらの操作の繰り返しにより段階的にフェライト膜の成長、堆積を行なわせることができ、しかも前記液膜形成の原料として準備される水溶液は、フェライト膜生成反応の系外に置いて液中でのフェライト微粒子の生成が実質的に起らない条件下に保持させることが可能になることの知見を基礎として、前記目的を達成する本発明に至つたものである。

而して、かかる種々の目的を達成するためになされた本発明の要旨とするところは、 FeOH^{+}

の吸着に対して界面活性を本来的に有するか、あるいは該界面活性の付与された表面を持つ支持固体の該表面に、少なくとも金属イオンとして第1鉄イオンを含む原料水溶液の薄い液膜を形成させた後、該薄い液膜中に存在する FeOH^{+} 又はこれと共存する水酸化金属イオンを常温ないし前記水溶液の沸点温度以下の範囲で酸化処理し、以上の操作を一ないし複数回行なうことを特徴とするフェライト膜作製法にある。

かかる本発明のフェライト膜作製方法によれば、水溶液中の鉄原子(Fe)等のフェライト膜生成反応への利用効率を大幅に向上させることができると共に、原料水溶液も汚れることがなく長期間に渡る使用を可能とし、また反応速度を増大させるために行なう加温も、最小限、支持固体表面に局限された液膜部分のみについて行なえるものとなつて熱エネルギーロスも低減される。

更に、加温によつて反応速度を増大させる場合には、液膜中で微視的には発生するフェライ

ト微粒子も、フェライト膜生成反応自体が加温によつて瞬時に起こるためにフェライト膜に附着、堆積することにならず、均一、均質な高品質のフェライト膜を得ることが可能となる。

しかも、前記した支持固体表面に存在させた第1鉄イオン等を含む薄液膜を酸化処理する場合に、強く酸化処理を施すこと、具体的には薄液膜中に存在する全 FeOH^{+} の酸化が行なわれる条件を越えて酸化処理を行なうと、得られるフェライト膜は $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の固溶体か、または処理条件によつては $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の膜となり、磁気的性質の優れたフェライト膜が以後の熱処理を施すことなく得られるという特徴がある。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明において、フェライト膜形成のために用いられる鉄原子(Fe)および酸素原子(O)、更に必要に応じてその他の金属原子(M)を供給する原料水溶液は、金属塩を水に溶かすことによつて得られる他、金属自体を酸に溶かすことで得ることができる。

また、水酸化第1鉄イオン FeOH^{+} 、および必要に応じてその他の水酸化金属イオン $\text{MOH}^{+(n-1)}$ が所定の支持固体表面に吸着して一連のフェライト膜生成反応を行なうためには、前記各水酸化金属イオンを前記水溶液中に存在させることが必要である。水溶液中に存在させるアニオンとしては、塩酸基、硫酸基、酢酸基、過塩素酸基等が用いられ、殊に好適には Cl^{-} が用いられる。水溶液のpHは、水溶液中に存在するアニオン、金属イオンの種類に応じて適宜選択され、制御されるが、好ましくは6~11、より好ましくは7~11の数値範囲とされることがよい。

以上のことから、原料水溶液中に第1鉄イオン(Fe^{2+})、および必要なその他の金属イオン(M^{n+})、を存在させるには、具体的には各金属を塩酸、硫酸等の酸で溶解させ、あるいは、塩化第1鉄、硫酸第1鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化銅、硫酸コバルト等に代表される金属の塩酸塩、硫酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩等の金属塩を水に溶かすことによつて行なうこと

ができる。

前記水溶液が金属イオンとして Fe^{2+} イオンのみを含む場合には、金属元素として鉄のみを含むスピネル・フェライト即ちマグネタイト Fe_3O_4 あるいはマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の膜として得られ、水溶液が Fe^{2+} イオンとその他の遷移金属イオン M^{n+} ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2,3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2,3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{V}^{3,4,5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Li}^+, \text{Mo}^{4,5+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Sn}^{2,4+}$ など) を含む場合には、鉄以外の金属元素を含むフェライトの膜、例えば M が一種の場合にコバルトフェライト ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)、ニッケルフェライト ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) … などの膜が得られ、M が数種の場合に Mn-Zn フェライト ($\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$) などの混晶フェライトの膜が得られることになるが、これらのいずれの膜の作製においても本発明は適用できるものである。

特に本発明の特徴的な点として、既述の如く支持固体表面に付着させた前記水溶液を強く酸

化させる条件の下では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜もしくは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の固溶体の膜が得られる点が挙げられる。すなわち酸化条件によつて得られるフェライト膜は、鉄のみを金属原子として含むときは Fe_3O_4 から $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-y}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_y$ (ただし $0 \leq y \leq 1$) が得られ、鉄以外の金属原子を併せ含むときは、 $(1-x)(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-y}(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_y - x(\text{MFe}_2\text{O}_4)$ が得られるのである (ただし $1 \leq x, y \leq 1$)。

本発明において、支持固体は、その表面において FeOH^+ の吸着に対しての界面活性を有するものであつて、前記水溶液に対する耐性を有するものであれば、金属であつても非金属であつても格別支障なく使用することができる。

このような支持固体に使用できる物質としては、具体的には、ステンレス等の鉄を含む合金、鉄の氧化物例えば Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, フェライト等、金、白金、パラジウム等の貴金属、遮糖、セルロースなどの OH 基を有する糖類、プラスチック等々を、ブロック状、円板状、フイ

ルム状として、あるいは他の固体表面に付着させてなるもの、またニッケル、銅等の卑金属イオンを固体表面に結合させたもの等々を列示的に挙げる事が出来る。前記支持固体の表面は、界面活性を呈する他、所望する表面平滑度を持つことが望まれるが、その形状は必ずしも平面的であることを要しない。

また本発明における支持固体表面の界面活性は、支持固体をなす物質がその性質上本来的に備えている場合の他、本来的にはそのような性質を具有しない材料の上に、表層として界面活性を有する物質を層形成をさせるようにしてもよい。このような界面活性を有する物質を表層として形成させる場合には、前記したそのような性質を本来的に有している物質を表層形成材料として大抵使用することができ、表層形成の手段としては、支持固体が高温に耐えるものであれば、スパッタリング、真空蒸着、アーク放電、熔着法等の真空堆積法を用いて鉄の氧化物等を支持固体表面にコートさせてもよいし、そ

他の場合には、通常の化学メッキ法を用いて表層を形成させるようにしてもよい。

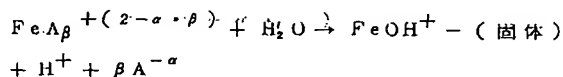
また本発明においては、前記の如く、 FeOH^+ の吸着に対する界面活性の性質を本来的に全く有しない支持固体の表面に、支持固体の種類、材質を問わず、該支持固体表面に気液界面を存在させることによつて前記界面活性を付与することができるが、これは例えば、本発明において支持固体を水溶液に対し浸漬、引き上げ操作することで支持固体表面に液膜を形成させる際に、支持固体表面は気液界面の存在することになるからであり、これにより支持固体表面は液膜中の FeOH^+ の吸着に対する界面活性を呈するのである。

以上の支持固体の界面活性を有する表面に、第1鉄イオン (Fe^{2+})、および必要に応じてその他の金属イオン (M^{n+})、を含む水溶液を原料液としてその液膜を形成させると、該液膜において支持固体の表面には FeOH^+ 、および必要に応じて存在するその他の水酸化金属イオンが吸着される。これを化学式で示せば



となる。

なお、水溶液中に第1鉄イオンが FeOH^+ 以外の形すなわち $\text{FeA}_\beta + (2-\alpha \times \beta)$ （ただしAは価数 α の陰イオンであり、例えば SO_4^{2-} とすれば $\alpha=2$, $\beta=1$ ）で存在する場合には、加水分解を伴つて前記(i)式の反応を次式の如く生じさせる。



また、薄液膜中に第1鉄イオン以外の他の金属イオンが共存する場合には、この共存金属イオンも支持固体表面上に水酸化金属イオンとして吸着し、以後のフェライト膜生成反応を経て形成されるフェライト結晶は、鉄原子および金属原子を含む組成のものとなる。

本発明において、支持固体の表面に原料水溶液の薄液膜を形成させる操作は、支持固体上の必要な表面を水溶液で平均的に濡らした状態としてやればよいものであるから、支持固体を原

料水溶液に浸漬して取り出す、原料水溶液を支持固体表面に噴霧する、あるいは所定位置に設置した支持固体の表面に原料水溶液を流す等々の適宜の方法を選択して行なうことができる。

形成する薄液膜の厚みは、本発明方法において格別制限を受けるものではなく、液膜形成の方法、水溶液の表面張力等に関連して定まるが、一般に薄く形成させることが望ましい。

また以上の薄液膜を支持固体表面に形成させる場合、支持固体の置かれる周囲環境は、室温下で大気中とすることもできるが N_2 ガス等の非酸化雰囲気下としてもよい。

本発明の特徴的な事項の一つは、以上述べたような支持固体の表面に原料水溶液の薄液膜を形成させて、水溶液中の水酸化第1鉄イオン FeOH^+ （および必要に応じて存在するその他の水酸化金属イオン $\text{MOH}^{+(n-1)}$ ）を支持固体の界面活性表面に吸着させる過程において、液膜中の金属イオンを酸化する条件を実質的に与えていない原料水溶液を使用している点にある。し

たがつて前記過程を経て薄液膜が支持固体表面に付着形成されている状態において、薄液膜中のフェライト膜生成反応のそれ以上の進行は殆んど行なわれないが、その後の酸化処理によつて、フェライト膜生成反応は緩やかに進行し、また別の場合には薄液膜中でのフェライト生成反応が瞬時に完結するまで進むことになる。

これらのフェライト膜生成反応の進行程度の相違は、原料水溶液中に存在する金属イオンの種類、量、アニオンの種類、量、周囲環境殊に温度、薄液膜形成の方法、等によつて現われ、例えば、原料水溶液の噴霧によつて支持固体表面に薄液膜を形成する方法において、同時に酸化剤として硝酸溶液を噴霧させる場合には、薄液膜の形成と同時にフェライト膜生成反応の条件である酸化条件が満足されて、反応進行が起こる。またアニオンとして硫酸基を用いる場合には、高濃度の場合には酸化条件が与えられても常温では殆んど反応が進行せず、所定の加温によつて反応進行が起こるのである。

そして、前述したような気体中の支持固体表面上という限定された場所でフェライト膜生成反応を進行させる方法では、原料水溶液には酸化条件を与える必要がなく、したがつて原料水溶液は、所定の貯留槽内においてフェライト微粒子を生じない条件下に保つて安定して保存することが可能となり、金属イオンがフェライト膜生成反応の系外に失なわれることが有効に防止される。

本発明において、支持固体表面上に存在させた薄液膜に対し、フェライト膜生成反応を進行させるための酸化条件を与えるには、酸素ガス、空気又は酸素を含む混合ガスを薄液膜に吹きつけ、あるいはそのようなガスで満たした室内に支持固体を挿入するか、薄液膜に酸化剤を添加することによつてなされる他、 γ 線を照射することによつてもよい。

酸化剤を添加するとは、例えば NO_3^- , H_2O_2 を含む酸化性水溶液を支持固体の表面に、噴霧、吹き付け又は流下する等の方法で与えることに

より行なわれる。

また前記酸化条件を与える際には、同時に加温を行なうことが反応を瞬時に行なわせる上で望ましく、したがって前記した各酸化付与の操作においては、高過ガスを用いる、高湿水蒸気を同時に通ずる、あるいは酸化剤を含む液を加温して用いることができる他、更に、酸素で飽和した熱水を用い、あるいは酸素分圧の高い気体中で熱水を用いこれを支持固体の薄液膜の存在する表面に噴霧、吹き付け、流下等して与えるようにしてもよい。

特に、熱水を用いる方法においては、特別の処理剤を使用することがなく、操作も簡単であるばかりでなく、更に、支持固体表面の薄液膜の大部分が熱水と共に流されることで除去され、支持固体表面の強く付着している表面に極く近傍層の部分のみが、強い酸化条件の下でフェライト膜生成反応を進行することになり、これにより得られるフェライト膜は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 層の膜ないしその割合の多い膜として得られる利点がある。

自体前記した FeOH^+ の吸着に關しての界面活性を均一に有しているために、この結晶層の上に前記(i)式の吸着反応により更に $\text{FeOH}^+-(\text{固体})$ が生ずる。したがって前記(i)式の吸着反応と(ii)式の酸化反応を連続的に行なわせることで、支持固体表面上には順次フェライト層が均一に成長・堆積され、フェライト膜が得られる。

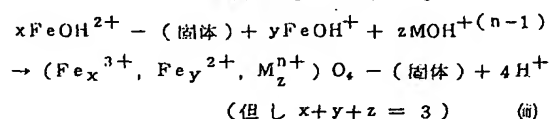
以上の反応において、水溶液中に第1鉄イオン以外の他の金属元素イオンも共存する場合には、支持固体表面に吸着する第1層のイオン中には FeOH^+ と共に他の水酸化金属イオンも存在することになつて、前記(i), (ii), (iii)式を総称するフェライト膜生成反応の反応当初からFe以外の元素を含むフェライト結晶の生長が得られることになる。

なお、前記(i), (ii), (iii)式で示される一連のフェライト膜生成反応は、通常は薄液膜の酸化処理により(ii)式のフェラ化反応まで進行するが、緻密には膜液中の FeOH^+ 等の消費により反応が(ii)式の段階で停止するなど一連の反応が完結しな

る。

以上の酸化処理により、支持固体表面の薄液膜に酸化条件が与えられると、例えば、支持固体表面に水酸化第1鉄イオン FeOH^+ が均一に吸着していれば、これは次式(ii)の反応に従つて水酸化第2鉄イオン FeOH^{2+} となる。

$\text{FeOH}^+-(\text{固体}) \rightarrow \text{FeOH}^{2+}-(\text{固体})$ (ii)
酸化された支持固体上の FeOH^{2+} は、更に前記膜液中に存在する FeOH^+ 、あるいは必要に応じて共存する他の金属の水酸化イオン $\text{MOH}^{(n-1)}$ と反応し、次(iii)式の如くフェライト結晶化反応を生じ、フェライト結晶を生成する。



ここで前記(i)式で述べたように、 FeOH^+ が支持固体表面上に均一に吸着されて $\text{FeOH}^+-(\text{固体})$ の層が均一に形成されていれば、(ii)式、(iii)式を繰て生成されるフェライト結晶も均一に得られ、しかもこのフェライト結晶層は、それ

い部分の存在を生じ得ることもある。しかしこれは繰り返し行なわれる原料水溶液との接触を考えれば、前記一連のフェライト膜生成反応として格別問題となるものではない。

以上により、薄液膜中の金属イオンがフェライト膜生成のために消費されるまで反応は進行し、1回の処理によつて、薄液膜の厚み、液中の金属イオン濃度にもよるが、数 10Å ～数 1000Å 程度のフェライト膜が支持固体表面上に成長、堆積されることになる。

既に述べているように、本発明の方法に従つて進行するフェライト膜生成反応は、逐次的反応の繰り返しによるものであつて、反応進行の条件が満足されれば、一度中断した後においても再び同様に進行することができるため、前記の操作をもう一度行なうことで、前段階で形成されたフェライト膜の上に、更に同じ、又は異なる組成のフェライト膜を成長、堆積させることが可能であり、必要なら $100\mu\text{m}$ ～数 μm ないしそれ以上のフェライト膜を得ることも可能

である。

また前記のようにして得られたフェライト膜は、所期の用途に応じて充分に実用上の使用に適用できるものであるが、更に一層均一な膜を作製する上では次のような手法に従うことがよい。

すなわち、 FeOH^{2+} の支持固体に対する吸着力は極めて強いので、まず支持固体表面に第1層として FeOH^+ のみを吸着させて均一なマグネタイト層を生成し、この均一なマグネタイト層の上に他の金属元素を含むフェライトを生長させるのである。

なお、薄液膜形成、フェライト膜の成長、堆積を、繰り返して所定の厚みのフェライト膜を形成させる場合には、途中、支持固体の表面、あるいは既に堆積したフェライト膜の表面を適宜洗浄することがよい。

なお、本発明においては、支持固体表面上に薄液膜を形成させて酸化条件を与え、前記(ii)、(iii)の反応を進行させる場合に、環境条件として

温度が重要な影響因子となる。すなわち、前記(i)、(ii)、(iii)式で表わされるフェライト膜生成反応は、一般に常温でも進行するが、温度が高くなるにつれて反応速度は急速に増大し、適当な加熱状態では、薄液膜中での反応は実際上瞬時に完結することになるからである。

加熱条件は、水溶液の沸点以下の範囲において、膜生成反応の迅速化による生産性の向上、水溶液中のイオンの濃度等に有機的に関連して適宜定めることができる。

加熱方法としては、熱水を薄液膜にかける、高温ガス雰囲気中に支持固体を入れる、あるいは輻射熱を与える等の簡便な方法に従って行なうことができる。

次に本発明方法の実施に用いることができる装置について、その原理的構成例を示した図面に基づいて説明する。

第1図は装置の一例を示しており、少なくとも FeOH^+ を含む原料水溶液が充填された下部の槽1に対し、その上方には、通孔4を有する隔

壁3によつて内部が区画されている反応ケース2が設けられる。隔壁3によつて区画された槽1側の第1室Aは、前記隔壁3の通孔4と対をなす通孔6をもつた別の隔壁5により、槽1内部とは区画されており、酸素ガス導入管7を介して酸素ガスが通気されて、中間シール室をなしている。

また隔壁3により第1室Aと区画された第2室Bは、比較的大きな空間を持つように形成され、酸化処理室をなしている。8は蒸留水、空気、酸化剤を含む溶液の導入パイプである。

そして、酸化処理室B内には、一定の回転角度範囲で正逆往復動する軸9（駆動手段は図示せず）と、この軸9と一体なし、かつ延出先端には、フェライト膜を表面に堆積させるべき試料プレート11が組付けられた揺動アーム10とが配置されている。前記試料プレート11は、軸9の往復動により通孔4および6を通つて、下部槽1内の原料水溶液中に浸漬され、また酸化処理室Bに戻る動作を繰り返す。

なお、原料水溶液に対しては、温度コントローラ12に接続する温度センサ13、pHメータ14に接続されるガラス電極15、およびpHメータ14の検知値に応じて例えばNaOHを原料水溶液に供給するpHスタット16が付設され、また酸素ガス導入管7は、原料水溶液中および酸化処理室Bにも開口されている。17は排水管である。

このような構成の装置において、槽1には所定の金属元素を含む原料水溶液を充填し、軸9の往復回転に従つてプレート11を原料水溶液内と酸化処理室B内に繰り返し出入させ、酸化処理室Bを例えば水蒸気で高温状態で保ちながら、酸素を含むガスを試料プレート11表面に吹きつけることでフェライト膜の作製が行なわれる。

第2図は別の装置例を示したものであり、フェライト膜を堆積させるべき試料プレート18を、通孔4、6を通つて回転する円板19の表面に貼着させて行なうようにしている他は実質

的に前記第1図に示した装置例のものと同じであるが、本例の場合には、円板を高速回転させることが可能となる。なお20は回転駆動軸である。

以下本発明の実施例について述べる。

実施例1

ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略記する）フィルムに鉄を約 300Å の厚さに蒸着した後、 160°C 、3時間酸化し、第1層として鉄酸化物層を形成し、これを第1図の装置を用い Fe^{2+} 溶液（ $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1gを水 300ml に溶解し、 pH 7.0、 70°C としたもの）に浸し、溶液から引き上げ、薄液膜を付着させた。これを 100°C の蒸気を通じた反応容器中で、酸素、空気2：1の混合ガスを約1分間吹きつけた後、脱気水で洗浄し、再び上述の方法で薄液膜を形成させ、混合ガスを吹きつけた。同様の操作を100回繰り返した後形成されたフェライト膜は強固でつめではがれ落ちず、膜厚は $0.3\mu\text{m}$ であつた。化学組成はマグネタイトに

一致し、電子線回折パターンはスピネル型化合物であることを示した。反応液として上述の Fe^{2+} 溶液にさらに $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.5gを含むものを用いて、同様の操作を行つたところ、膜厚 $0.4\mu\text{m}$ の CoFe_2O_4 の組成のコバルトフェライト膜が生成した。これらの膜はいずれも特有の磁性を有することが、磁気測定の結果明らかとなつた。

実施例2

実施例1と同様に、PETフィルム上に約 300Å の鉄を蒸着し、酸化により鉄酸化物層とし、 Fe^{2+} 溶液（ $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1gを水 300ml に溶解し、 pH 7.0、 30°C としたもの）に浸し、溶液から引き上げ、薄液膜を付着させた。これに酸素、空気10：1の混合ガスを約3分間吹きつけ、続いて脱気水で洗浄し、同様の操作を100回繰り返した。この時生成した膜は強固でつめではがれ落ちず、膜厚は約 $0.4\mu\text{m}$ であつた。化学組成、電子線回折パターンからマグネタイト膜であることが確認された。PETフィル

ム上に約 100Å のチタンを蒸着し、 180°C 、6時間酸化し、第一層としてチタン酸化物層を形成させ、これを上述の鉄酸化物層の代わりに用いて、同様の操作を100回繰り返したところ、膜厚約 $0.5\mu\text{m}$ のマグネタイト膜が形成された。この膜は強固でつめではがれ落ちないものであつた。

実施例3

実施例1と同様に、PETフィルム上に約 300Å の鉄を蒸着し、同様の方法で、鉄酸化物層とし、その上に実施例1の Fe^{2+} 溶液を用いて薄液膜を付着させた。 100°C の蒸気を通じた反応容器中において、 0.05M の硝酸ナトリウム溶液（ 80°C ）を約 10ml を噴霧し、そのまま1分間放置後、 10ml の蒸留水で洗浄し、再び Fe^{2+} 溶液に浸し、引き上げることにより、再び薄液膜を付着させた。同様の操作を100回繰り返した。この方法により、生成した膜は強固でつめではがれ落ちず、膜厚は約 $0.6\mu\text{m}$ であつた。化学分析、電子線回折の測定の結果か

らマグネタイト膜であることが確認された。上述の硝酸ナトリウム溶液のかわりに、 0.1% 過酸化水素水（ 25°C ）を用いて、同様の操作を100回繰り返した場合にも、強固なフェライト膜が形成され、膜厚は約 $0.5\mu\text{m}$ であつた。化学分析の結果、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の固溶体（ $0.6\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.4\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）の膜であることが分つた。

実施例4

実施例1と同様に、PETフィルム上に約 300Å の鉄を蒸着し、同様の方法で、鉄酸化物層とし、その表面に実施例1の Fe^{2+} 溶液を用いて薄液膜を付着させた。

なお前記 Fe^{2+} 溶液の濃度は 70°C とした。次いで、 100°C の蒸気を通じた反応容器中において、予め空気を十分に吹き込み、その酸素分圧下に酸素で飽和した 80°C の熱水を約 100ml を薄液膜上に流し、その後再び Fe^{2+} 溶液に浸し、引き上げ、再び薄液膜を形成させた。同様の操作を最低1000回繰り返した。この方法によ

り生成した膜は強固で、つめではがれ落ちず、その表面は鏡面の如く極めて滑らかであつた。膜厚は $0.4 \mu\text{m}$ で、化学分析の結果 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ であることが判明した。 Fe^{2+} 溶液の温度を 30°C とした場合にも、同様に $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ の膜（膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ ）が形成された。また、酸素を飽和した熱水の代わりに、 0.05 M の硝酸ナトリウムを溶解した 80°C の硝酸イオン溶液を用い、同様に約 50 ml を溶液膜上に流し流して約 100 ml の熱水で洗浄する方法により、上述の操作をほぼ 1000 回繰り返したところ、同様に極めて良質な $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜（膜厚 $0.6 \mu\text{m}$ ）が形成された。同様の操作を実施例 2 で用いた PET フィルム上にチタン酸化物を形成させたものを基板として行った場合にも、良質な $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜（膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ ）が形成された。実施例 1～4 の全ての操作の間、 Fe^{2+} 溶液中には何ら沈殿物の形成がみられず、この反応液は実施例 1～4 のいずれの反応にも再使用できた。

実施例 5

7, 70°C としたもの）を満たし、中間室 A に酸素ガスを通じ、酸化処理室 B に空気を通じ、表面に 100 \AA の酸化チタン層を形成させた PET フィルムをディスクの端に取り付け、1 分間に 60 回転の速度でディスクを回転させ、吸着、酸化反応を自動的に行なわせた。約 10 分後に $0.8 \mu\text{m}$ のマグネタイトフィルムが形成された。

4. 図面の簡単な説明

図面第 1 図および第 2 図は、それぞれ本発明方法に用いることのできる装置例の概要を示した図である。

PET フィルムの表面をトリクレン溶剤により洗浄したものを用いて、実施例 1～4 と同様の操作を行つたところ、これらのいずれの場合も膜厚 $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ のフェライト膜が形成された。ポリカーボネート、ポリイソドの高分子フィルムを同様に表面処理して用いても実施例 1～4 のいずれの操作においてもフェライト膜が形成された。

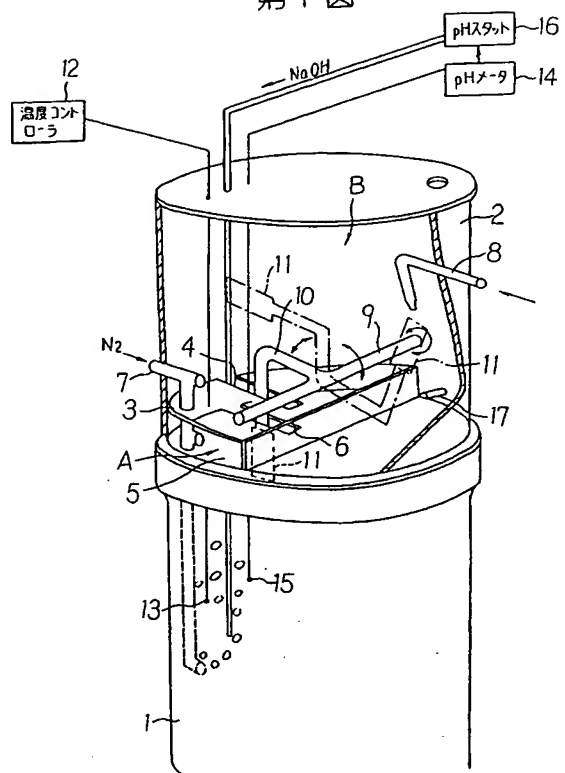
実施例 6

PET フィルム上に約 100 \AA のチタンを蒸着し、 180°C 、空气中で 16 時間酸化し、酸化チタン膜とし、1 本の反応容器中に吊るし、その表面に交互に、 Fe^{2+} 溶液 ($\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g を 300 ml に溶解し、 $\text{pH } 7.0$ 、 30°C としたもの）と 80°C の 0.03 M 硝酸ナトリウム溶液を 10 ml ずつ計 1000 回噴射した。膜厚約 $0.3 \mu\text{m}$ の $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 膜が形成された。

実施例 7

第 2 図の装置を用い、槽 1 に Fe^{2+} 溶液 ($\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g を 300 ml に溶解し、 pH

第1図



第2図

